

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

(11) N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

2 737 737

(21) N° d'enregistrement national : 95 09656

(51) Int Cl<sup>6</sup> : D 06 Q 1/04, 1/12, C 25 B 9/02, 11/02, C 02 F 1/461,  
H 01 M 4/80, 4/04

(12)

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 09.08.95.

(30) Priorité :

(71) Demandeur(s) : SOCIETE DE CONSEIL ET DE  
PROSPECTIVE SCIENTIFIQUE SCPS — FR.

(43) Date de la mise à disposition du public de la  
demande : 14.02.97 Bulletin 97/07.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : Se reporter à la fin du  
présent fascicule.

(60) Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

(72) Inventeur(s) : BUGNET BERNARD, DONIAT DENIS  
et ROUGET ROBERT.

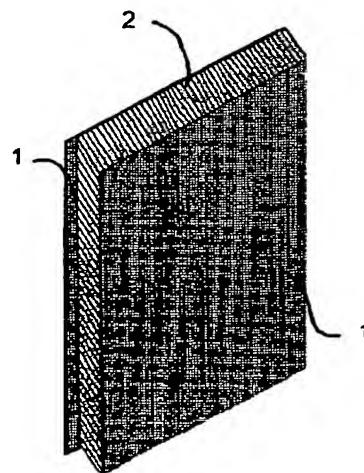
(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire :

(54) STRUCTURES METALLIQUES POREUSES TROIS DIMENSIONS POUR APPLICATION A LA REALISATION DE  
SUPPORTS D'ELECTRODES.

(57) L'invention concerne le domaine de la fabrication de  
structures métalliques ou métallisées poreuses réalisées à  
partir de structures tissées.

Les structures métalliques ou métallisées poreuses selon  
l'invention sont réalisées par métallisation, selon tout pro-  
cédé approprié, à travers toute leur épaisseur, sur l'ensem-  
ble de leur surface développée, et sans colmatage de leur  
porosité, de structures textiles de base dont les deux faces  
tissées externes (1) sont reliées par tricotage de fils (2) qui  
les maintiennent espacées et interconnectées à la fois. Les  
produits selon l'invention sont spécialement conçus et trou-  
vent à s'employer pour application à titre de supports  
d'électrodes pour générateurs électrochimiques, et d'élec-  
trodes pour cellules d'électrolyse.



FR 2 737 737 - A1



L'invention concerne, sous une forme générale, le domaine de la fabrication de structures métalliques poreuses.

L'invention est plus particulièrement relative au domaine de la fabrication de structures métalliques ou métallisées poreuses, réalisées à partir de structures tissées.

5 Les produits selon l'invention décrite sont spécialement conçus et trouvent à s'employer pour application à titre de supports d'électrodes pour générateurs électrochimiques, et d'électrodes pour cellules d'électrolyse.

On a déjà proposé, pour l'application susmentionnée, l'usage et la définition de structures métalliques (ou métallisées) poreuses pouvant offrir divers types d'avantages. Les

10 principales familles de structures poreuses métalliques réalisées à ce jour pour cette application sont les suivantes :

- grilles et grillages,
- déployés,
- frittés,
- 15 • mousses (structures réticulées),
- feutres (fibres non tissées),

La présente invention porte sur la définition et la réalisation d'une nouvelle famille de structures métalliques ou métallisées.

Cette nouvelle gamme de structures est obtenue par métallisation de tissus épais

20 caractérisés par les éléments suivants.

Il s'agit de structures dont les deux faces tissées externes sont reliées par tricotage de fils qui les maintiennent espacées et interconnectées à la fois. Les deux faces peuvent être tricotées selon le même modèle ou être différentes, présenter une configuration dense ou espacée, offrir des dessins de mailles de petites ou grandes dimensions, un relief plus ou moins marqué, des types de points et maillages variés. Les faces, ou l'une d'entre elles, peuvent être réalisées par combinaison de fils de tailles différentes. La zone centrale, constituée par les fils espaces qui relient les deux faces, peut être plus ou moins épaisse, plus ou moins dense en fibres, et associer ou non des fils de caractéristiques dimensionnelles elles-mêmes variées. Les fibres de cette zone centrale ne sont pas tricotées.

25 Ces produits peuvent éventuellement être découpés dans le sens de l'épaisseur, et ainsi dédoublés entre leurs deux faces extérieures, pour former des velours.

Ce type de produits textiles peut être avantageusement fabriqué au moyen de métiers à tisser du type métier Raschel.

35 L'invention, objet du présent brevet, consiste à réaliser des structures métalliques ou métallisées, par métallisation des textiles décrits ci-dessus, ces structures métalliques conservant la configuration précise du textile qui est choisi pour être métallisé. Les structures, selon l'invention, sont des répliques métalliques ou métallisées des produits textiles de base décrits ci-dessus, sans dédoublement par découpe du textile dans le sens de l'épaisseur.

Pour la métallisation desdits textiles, toute méthode de dépôt de métal ou alliage existante ou à venir, peut être employée. Il importe cependant que la ou les étapes de métallisation s'effectuent au sein du produit, dans toute l'épaisseur du textile, sur l'ensemble de sa surface développée, c'est à dire sur chaque fibre de celui-ci, en respectant sa configuration originelle, afin qu'en soit réalisée une réplique métallique, et donc sans colmatage de la structure, c'est à dire en préservant l'essentiel de son niveau de porosité initial.

Diverses voies peuvent être suivies afin de procéder à la métallisation :

- dépôt chimique après sensibilisation, suivi d'un ou plusieurs dépôt(s) électrochimique(s).
- dépôt de particules de carbone, ou graphite, suivi d'un ou plusieurs dépôt(s) électrochimique(s),
- projection ou imprégnation d'une peinture métallique, éventuellement suivie d'un ou plusieurs dépôt(s) électrochimique(s) complémentaire(s),
- dépôt sous vide, notamment par pulvérisation cathodique, diffusion gazeuse ou dépôt ionique, suivi d'un ou plusieurs dépôt(s) électrochimique(s),
- procédé de dépôt chimique en phase vapeur,
- dépôt par shoopage, éventuellement suivi d'un ou plusieurs dépôt(s) électrochimique(s), ou inversement,
- combinaison d'au moins deux des voies précédentes, pour dépôt d'au moins un métal ou alliage.

20 Cette liste n'est nullement exhaustive. Il peut notamment ne pas être nécessaire de procéder à un dépôt électrochimique après certains dépôts chimiques. On peut également faire appel à d'autres voies pour effectuer la sensibilisation préalable au dépôt électrochimique, notamment par dépôt sur les fibres (par pulvérisation, enduction, immersion, ...) de tout matériau conducteur.

25 La métallisation des fibres de la structure, peut être ou non suivie par un traitement thermique ayant pour objet d'éliminer les fibres textiles pour ne conserver que leur revêtement métallique.

30 En cas de traitement thermique de ce type, qui consiste en un brûlage ou pyrolyse des matières organiques, il est judicieux d'achever le cycle de production par un second traitement thermique, qui a pour objet de désoxyder le métal, l'alliage ou les métaux déposés, qui ont pu être oxydés lors de la pyrolyse. Ce dernier traitement, qui est effectué sous atmosphère neutre ou réductrice, peut également être utilisé à titre de recuit en vue de conférer à la structure les caractéristiques mécaniques requises. La structure obtenue est en pareil cas purement métallique, à fibres creuses. Mais, il est également possible d'35 ne pas effectuer de traitement thermique et donc de conserver les fibres textiles d'origine, la structure obtenue étant alors simplement du type métallisé.

D'une manière générale, on parlera dans ce qui suit de structures métalliques, que les fibres textiles d'origine aient été conservées ou non.

Les caractéristiques des produits selon l'invention, sont préférentiellement les suivantes :

- ◆ Epaisseur (structure non dédoublée) : d'environ 1,0 à 6,0 mm
- ◆ Diamètre des fibres : d'environ 1 $\mu$  à 1mm
- ◆ Densité de fibres :
- 5 (nombre d'aiguilles/pouce en surface) : d'environ 10 à 30
- ◆ Densité de dépôt métallique : d'environ 200 à 4.000 g/m<sup>2</sup>
- ◆ Nature des métaux ou alliages :
  - nickel, cuivre, fer, chrome, aluminium, zinc, étain, plomb, argent, or, métaux de la mine du platine
- 10 - tous alliages, codépôts, mélanges ou superpositions de deux au moins de ces métaux.

On s'attachera, afin d'illustrer à la fois l'intérêt de la mise au point des produits selon l'invention, et leur originalité par rapport aux structures concurrentes, à décrire les avantages qu'ils présentent pour l'application concernée.

- 15 • possibilités de définition et sélection larges et précises, et de contrôle aisés, des densités en fibres, dimensions de mailles et donc espaces inter-fibres; grande régularité des produits réalisables ;
- importance du volume disponible interne, au sein d'un réseau conducteur dense (fibres métallisées); par opposition aux grilles/grillages, déployés, frittés ou tissus plats ;
- 20 • forte densité en fibres par unité de surface, permettant de constituer un réseau conducteur dense et de disposer d'une importante surface de contact électrique au sein de la matière active, particulièrement utile pour les électrodes à matière active peu ou pas conductrice (oxy-hydroxyde de nickel par exemple) ;
- grande facilité d'empâtage (résistance à l'écrasement et ouverture des espaces inter-fibres) ;
- 25 • bonne aptitude au pliage-spiralage dans toutes directions ;
- meilleure résistance au gonflement des électrodes en cyclage, comparativement aux feutres notamment ;
- bonne tenue mécanique, notamment en termes de résistance à la traction ;
- 30 • absence de brins perforants en surface, pouvant conduire à la perforation du séparateur au sein de l'accumulateur, et par suite à des courts-circuits entre électrodes ;
- possibilité de conservation des fibres d'origine du substrat textile (notamment en cas d'emploi de fibres de polypropylène ou polyester), par opposition aux mousses ; cette caractéristique apporte des avantages en termes de coût de production de la structure
- 35 (suppression des étapes de traitements thermiques et possibilité de réduction de la quantité de métal déposé), et de tenue mécanique.

A titre d'exemples non limitatifs de présentations de produits selon l'invention, on se reportera avantageusement aux figures 1, 2 et 3 fournies en planche unique.

Ces figures présentent des vues de divers types d'aspects sous lesquels les produits, selon l'invention, peuvent se présenter. Pour chacune d'elles, les faces tissées externes apparaissent en (1), et les fils qui maintiennent les faces interconnectées en (2). La figure 1 présente un schéma de principe d'une structure selon l'invention. La figure 2 présente une

5 vue en tranche d'une structure de 4 mm d'épaisseur, à très forte densité en fibres internes. La figure 3 présente également une vue en tranche (grossissement 1:18) d'un autre produit selon l'invention, à plus faible densité en fibres internes.

L'exemple non limitatif suivant permet d'illustrer l'intérêt des produits selon l'invention pour la réalisation d'électrode. L'électrode fabriquée et testée est une électrode de nickel,

10 destinée à constituer la positive d'un accumulateur alcalin.

Le substrat textile utilisé présentait une masse de 300 g/m<sup>2</sup>, pour une épaisseur de 2,0 mm. Il a été nickelé, à raison de 700 g /m<sup>2</sup>, les fibres textiles étant ensuite éliminées par pyrolyse.

15 La matière active, à base d'hydroxyde de nickel est préparée sous la forme d'une pâte très fluide, comprenant également de la poudre de nickel et un liant plastique. Elle est coulée (enduction liquide) dans le support métallique jusqu'à remplir les espaces inter-fibres, puis séchée.

L'électrode ainsi constituée est enfin compactée, pour ramener son épaisseur à 1.05 mm. Sa surface est de 1 dm<sup>2</sup>. Elle est équipée d'une tête de plaque en tôle de nickel.

20 Les essais ont été pratiqués avec les caractéristiques de charge-décharge suivantes :

Charge : C/5 durant 7 heures  
Décharge : C/5

Les mesures qui suivent ont été relevées au cours de décharges en électrolyte libre :

25 Capacité surfacique : 6 Ah/dm<sup>2</sup>  
Capacité volumique : 560 Ah/dm<sup>3</sup>  
Capacité massique : 160 Ah/kg

Les produits selon l'invention peuvent être avantageusement utilisés pour la réalisation d'autres types d'électrodes, tels que par exemple :

- 30 • électrode d'hydrures métalliques, le support étant constitué de nickel, la matière active introduite étant à base d'hydrures métalliques
- électrode de cadmium, le support étant constitué de nickel, la matière active introduite étant à base d'oxyde de cadmium
- électrode négative de lithium-carbone, le support étant constitué de cuivre, la matière active introduite étant à base de poudres ou fibres de carbone
- 35 • électrode d'oxydes métalliques, cobalt, nickel ou manganèse, d'accumulateur à anode de lithium métal ou à anode de lithium-carbone, le support étant constitué d'aluminium, la matière activ introduite étant à base d'oxydes desdits métaux
- électrode de plomb positive et/ou négative, le support étant constitué d plomb, la matière active introduite étant à base d'oxyde de plomb

- électrode de fer, le support étant constitué de fer, la matière active introduite étant elle-même à base de fer actif

Cette liste ne saurait être considérée comme exhaustive.

Les matières actives peuvent être introduites dans le support par diverses techniques, telles 5 que enduction ou empâtage, pulvérisation ou projection, immersion du support dans une pâte ou solution contenant la matière active. Cette liste ne saurait être considérée comme exhaustive.

Les produits selon l'invention peuvent également être avantageusement employés en tant 10 qu'électrodes d'électrolyseurs, notamment utilisés pour les traitements électrochimiques d'effluents liquides, et par exemple pour la récupération de métaux en solution. Il est ainsi possible de procéder à la récupération de métaux tels que par exemple le cuivre, le nickel, le cadmium, le plomb, ou les métaux précieux.

A titre d'exemple illustratif de cette application, et non limitatif de l'invention, on décrira ci-après une telle électrode et ses conditions d'utilisation.

15 L'électrode selon l'invention est réalisée par cuivrage d'un substrat polyamide, produit sur métier Raschel, d'une épaisseur de 5 millimètres et d'une masse de 460 g/m<sup>2</sup>. Un premier dépôt de cuivre est réalisé par voie chimique, et est suivi d'un second dépôt de type électrochimique.

Il est ainsi déposé 250 grammes de cuivre par mètre-carré de substrat. Les fibres textiles 20 sont conservées, étant stables dans le milieu électrolytique d'application. Leur conservation permet de réaliser un dépôt métallique léger tout en garantissant une bonne tenue mécanique à l'électrode. L'avantage économique est double : moindre consommation de cuivre, et d'énergie d'électrolyse, suppression des traitements thermiques, eux-mêmes consommateurs en énergie.

25 Selon l'épaisseur de la structure, sa densité en fibres, et les conditions opératoires du traitement d'effluent concerné (température et concentration de la solution, cinétique du flux et caractéristiques électriques) on situera avantageusement la densité du dépôt métallique constitutif entre 150 et 350 g/m<sup>2</sup>.

30 L'électrode, montée en cathode, est disposée dans la cellule d'électrolyse de manière à amener la solution à traiter à percoler à travers elle. Plusieurs électrodes peuvent être placées parallèlement les unes aux autres.

Une solution contenant 1 g/litre de cuivre sous forme de sulfates, de pH 2 à 5, et de température 25°C, est électrolysée à des densités de courant pouvant se situer entre 2 et 5 A/dm<sup>2</sup> de surface apparente d'électrode.

35 Ce traitement permet de ramener la concentration de la solution à environ 0,1 g/litre., le cuivre étant fixé sur l'électrode.

Naturellement, et comme il résulte d'ailleurs largement de ce qui précède, l'invention n'est pas limitée aux modes de réalisation particuliers qui ont été décrits à titre d'exemples.

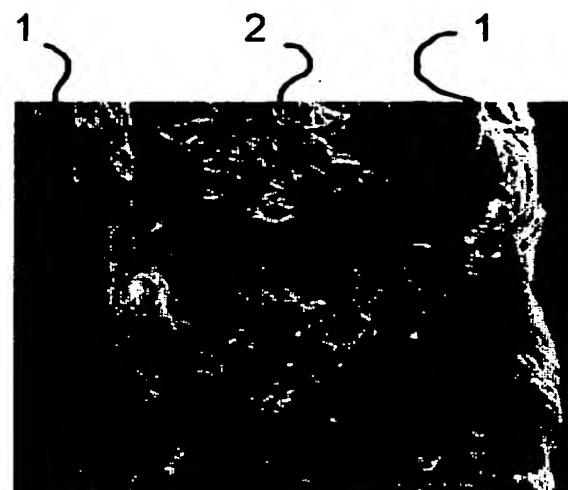
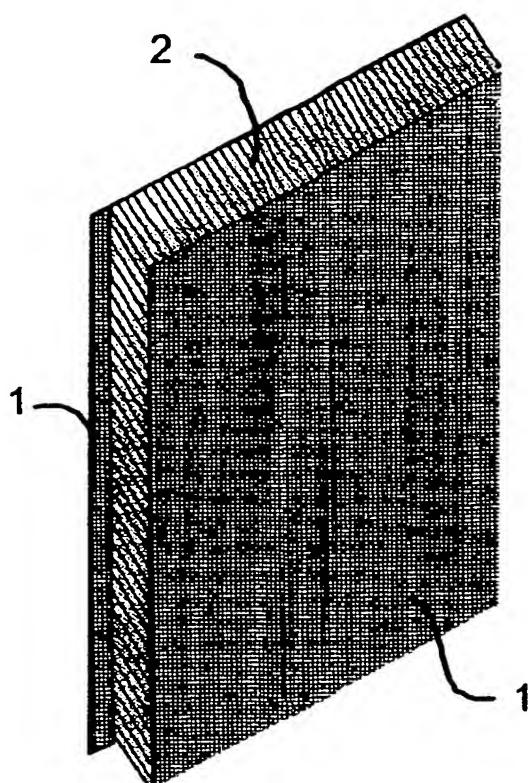
40 L'invention ne se limite pas aux exemples qui ont été donnés, mais en embrasse toutes les variantes.

## REVENDICATIONS

1. Structure métallique poreuse réalisée par métallisation, selon tout procédé approprié, à travers toute son épaisseur, sur l'ensemble de sa surface développée, et sans colmatage de sa porosité, d'une structure textile de base, caractérisée en ce que les deux faces tissées externes de la structure textile sont reliées par tricotage de fils qui les 5 maintiennent espacées et interconnectées à la fois.
2. Structure métallique poreuse selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'épaisseur est comprise entre 1,0 et 6,0 mm.
3. Structure métallique poreuse selon la revendication 1, caractérisée en ce que le dépôt métallique réalisé sur la structure textile de base est fait de nickel, cuivre, fer, chrome, 10 aluminium, zinc, plomb, étain, argent, or ou de l'un quelconque des métaux de la mine du platine.
4. Structure métallique poreuse selon la revendication 1, caractérisée en ce que le dépôt métallique réalisé sur la structure textile de base est un alliage, codépôt, mélange ou superposition d'au moins deux des métaux décrits en revendication 3.
- 15 5. Structure métallique poreuse selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle est produite par métallisation d'une structure textile fabriquée à partir d'un métier à tisser d type métier Raschel.
6. Structure métallique poreuse selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle est 20 utilisée en tant que support d'électrode de générateur électrochimique, la mise en place des matières actives d'électrode en son sein étant effectuée par enduction-empâtage.
7. Structure métallique poreuse selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle est utilisée en tant que support d'électrode de générateur électrochimique, la mise en place 25 des matières actives d'électrode en son sein étant effectuée par immersion dans une pâte ou solution contenant lesdites matières actives.
8. Structure métallique poreuse selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle est utilisée en tant que support d'électrode de générateur électrochimique, la mise en place des matières actives d'électrode en son sein étant effectuée par projection-pulvérisation.
9. Électrode de nickel caractérisée en ce qu'elle est réalisée par introduction d'une matière 30 active à base d'hydroxyde de nickel dans un support métallique poreux selon la revendication 1, ledit support étant réalisé en nickel.
10. Électrode d'hydrures métalliques caractérisée en ce qu'elle est réalisée par introduction d'une matière active à base d'hydrures métalliques dans un support métallique poreux selon la revendication 1, ledit support étant réalisé en nickel.

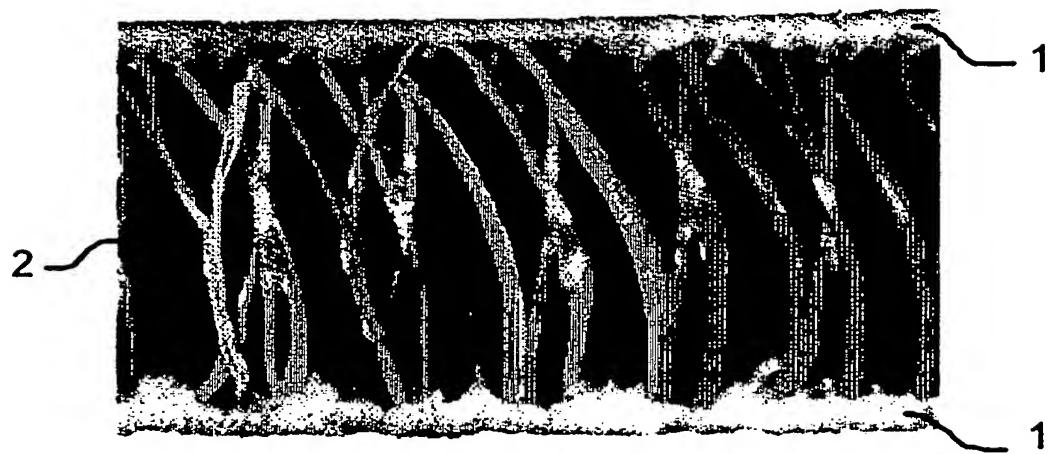
- 11.Électrode de cadmium caractérisée en ce qu'elle est réalisée par introduction d'une matière active à base d'oxyde de cadmium dans un support métallique poreux selon la revendication 1, ledit support étant réalisé en nickel.
- 5 12.Électrode de lithium-carbone caractérisée en ce qu'elle est réalisée par introduction de poudres ou fibres de carbone dans un support métallique poreux selon la revendication 1, ledit support étant réalisé en cuivre.
- 10 13.Électrode d'oxydes de cobalt, nickel ou manganèse, caractérisée en ce qu'elle est réalisée par introduction d'une matière active à base d'oxydes de cobalt, nickel ou manganèse dans un support métallique poreux selon la revendication 1, ledit support étant réalisé en aluminium.
- 14.Électrode de plomb caractérisée en ce qu'elle est réalisée par introduction d'une matière active à base d'oxyde de plomb dans un support métallique poreux selon la revendication 1, ledit support étant réalisé en plomb.
- 15 15.Électrode de fer caractérisée en ce qu'elle est réalisée par introduction d'une matière active à base de fer actif dans un support métallique poreux selon la revendication 1, ledit support étant réalisé en fer.
- 16.Application d'une structure selon la revendication 1, à titre d'électrode pour électrolyseur de traitement d'effluents liquides.

1/1



**FIG. 1**

**FIG. 2**



**FIG. 3**

REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIETE INDUSTRIELLERAPPORT DE RECHERCHE  
PRELIMINAIREétabli sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

2737737

N° d'enregistrement  
nationalFA 517376  
FR 9509656

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	EP-A-0 401 580 (HOECHST) * le document en entier * ---	1	D06M D06Q D04B H01M C23C B32B A47C D01F
A	FR-A-2 550 387 (SARDOU) * revendications * -----	1	
1			
		Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
		24 Avril 1996	Hellemans, W
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			